

Dauerhafte BN-Formtrennschichten für das Druckgießen von Nichteisenmetallen

Die Erfindung betrifft korrosionsbeständige, temperaturstabile,
5 dauerhafte, für den Druckguss von Nichteisenmetallen geeignete
Formtrennschichten enthaltend Bornitrid sowie Schichten zur
deren Herstellung, ein Verfahren zur Herstellung der
Schichten, ein Verfahren zur Herstellung der
Formtrennschichten und die Verwendung der Formtrennschichten.

10

Bornitrid ist ein seit langem bekannter Werkstoff, der von
seiner Kristallstruktur her ähnlich aufgebaut ist wie Graphit.
Wie Graphit weist er gegenüber vielen Substanzen, wie
beispielsweise silikatischen Schmelzen oder auch

15

Metallschmelzen, eine geringe Benetzbarkeit auf. Daher gibt es
viele Untersuchungen zu nicht anhaftenden Schichten auf der
Basis von Bornitrid, um diese für Gießprozesse zu nutzen. Das
Problem bei dieser Nutzung ist es jedoch, dass es nicht
gelingt, Bornitrid in Substanz auf Formen, insbesondere

20

komplexerer Natur, dauerhaft aufzutragen. Ein Aufsintern von
Bornitrid verbietet dessen hohe Sintertemperatur. Zudem ist es
erforderlich, diese Schichten sehr dicht aufzutragen, damit
Schmelzen nicht in Poren eindringen können, was zu einer
erhöhten Anhaftung führen würde. Es wurde daher vielfach

25

versucht, Bindemittel auf anorganischer Basis heranzuziehen, in
die Bornitrid eingebunden ist. Um die beispielsweise beim
Metallguss auftretenden Temperaturen zu überstehen, müssen
diese Bindemittel praktisch rein anorganisch sein, da
organische Bindemittel zersetzt oder pyrolisiert werden.

30

Nachteil dieser anorganischen Bindemittel ist, wenn sie dichte
Filme bilden, dass sie die Bornitridpartikel überziehen können
und damit die Antihafkraft des Bornitrids reduzieren bzw.
völlig verhindern. Dies ist kaum zu vermeiden, da die Binder

nach dem Stand der Technik, wie beispielsweise Aluminiumphosphate, andere Phosphate oder Silikate, zu ihrer Verdichtung eine Art Schmelzfluss benötigen, der die Antihafte Wirkung des Bornitrids drastisch reduziert und die Binder somit dem flüssigen Metall reagieren können, was zu einer Anhaftung des Gusskörpers auf der Trennschicht führen kann.

Komplexe, dünnwandige Bauteile aus Nichteisenmetallen

(Aluminium, Zink, Messing, Magnesium) werden heute meist mit Druckgussverfahren hergestellt. Dabei werden Metallschmelzen durch die Anwendung von Druck in die meist mehrteiligen Formen gepresst. Diese Formteile sind dabei meist aus hochfestem Stahl gefertigt.

Die Forminnenseiten, die mit den teilerschmolzenen (Semi-solid oder Thixoforming) bzw. geschmolzenen Metallen in Berührung kommen, müssen mit Trennschichten versehen werden, um eine Korrosion der Formenwandung durch das flüssige Metall zu verhindern, eine leichte Entformung durch Gleit- und Schmierwirkung zu erzielen, eine Adhäsion der Gusskörper („Kleben“ / Verschweißen) durch Barrierebildung zu verhindern und eine Unterstützung des Metallflusses durch Verlängerung der Fließwege zu gewährleisten.

Wichtige Anforderung an die Trennmittel sind, dass keine festen Rückstände bzw. feste Crackprodukte auf der Formenoberfläche der Werkstückoberfläche oder im Gussstück hinterlassen werden, dass sie nicht zu einer weiteren Erhöhung des Gasgehaltes (gasförmige Crackprodukte) im Gusskörper führen, dass die freiwerdenden Crackprodukte keine gefährlichen oder toxischen Substanzen enthalten und dass sie zu keiner negativen

Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften und mechanischen Eigenschaften der Gusskörper führen.

- Die heutigen Formtrennmittel werden in zwei große Gruppen unterteilt, zum einen flüssige Formtrennmittel in Form von wässrigen bzw. wasserlöslichen oder organischen (nicht wasserlöslichen) Trennmitteln und zum anderen die Gruppe der pulverförmigen agglomerierten Trockentrennmittel. Als organische Trennmittel werden Silikonöle, unpolare Polyolefine, Fette, synthetische oder natürliche, wie beispielsweise mineralische, pflanzliche oder tierische, Öle oder Wachse, Karbonsäuren, organische Metallsalze, Fettsäureester u.v.a.m. verwendet.
- Für den Feinguss von Eisen oder Stählen wird beispielsweise ZrO_2 bzw. ein Gemisch von ZrO_2 mit Al_2O_3 als Trennmittel in Kombination mit Alkalisilikaten eingesetzt. Die bisher auf dem Markt erhältlichen kommerziellen Trennschichtsysteme mit anorganischen Trennmitteln enthalten in nahezu allen Fällen hexagonales Bornitrid (BN), MoS_2 oder Graphit als anorganische Trennmittel in Kombination mit Al_2O_3 , Alkali- und Erdalkalisilikaten sowie in einigen Fällen auch Tonen, wie beispielsweise in US 5,026,422 oder US 5,007,962 beschrieben. Neben den organischen Trennmitteln finden beim Druckguss auch anorganische Trennmittel wie Graphit, Bornitrid, Glimmer, Talk, Molybdändisulfid, Molybdändiselenid, seltene Erdfluoride etc. Verwendung, wie beispielsweise in US 2001/0031707 A1, US 3,830,280 oder US 5,076,339 beschrieben.
- In JP 57168745 wird ein Formtrennmittel für das Gießen von Aluminium in metallischen Gießformen beansprucht, welches gute Filmbildungs- sowie gute Korrosionseigenschaften gegenüber flüssigem Aluminium besitzen soll. Die Zusammensetzung enthält

Bornitrid, Glimmer, Talk, Vermikulit und organische wasserlösliche Bindern (CMC).

Zur Verbesserung der Benetzung und Filmbildung der flüssigen Formtrennmittel werden oft oberflächenaktive Substanzen (Tenside, Emulgatoren) und Entschäumer eingesetzt. Insbesondere bei den wasserbasierten Trennmitteln müssen Stabilisatoren, wie beispielsweise Konservierungsstoffe, und Korrosionsschutzmittel verwendet werden. Beispiele für solche Trennmittel sind in unterschiedlichen Patentschriften (EP 0 585 128 B1, DE 100 05 187 C2, JP 2001-259787 A, US 5,378,270) zu finden.

In US 6,460,602 wird ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumbauteilen beansprucht, bei welchem z.B. BN in Kombination mit Seifen oder Wachsen sowie Wasser bzw. Ölen auf Oberflächen von Druckgussformen aufgebracht wird, wodurch die Standzeit der Formen deutlich erhöht werden soll. Die BN-Beschichtung verringert die Korrosion des Formenstahles durch das flüssige Metall. Allerdings muss nach jeweils 10 Schuss das Trennmittel erneut aufgebracht werden. Die Standzeiten der Formen konnten dadurch deutlich erhöht werden, da durch die Verwendung des BN der Korrosionsangriff des Magnesium deutlich verringert werden soll.

Die Applikation der flüssigen Formtrennmittel ist mit z.T. wesentlichen Problemen behaftet. Nach jedem Gießprozess bzw. nach der Entformung des Gussstückes wird die heiße Formenwandung bei Temperaturen beispielsweise im Bereich zwischen 200 - 300°C mit dem Trennmittel vorzugsweise durch Sprühapplikation beaufschlagt. Aufgrund der heißen Werkzeugoberfläche kommt es zu einem schnellen Verdampfen des Lösemittels, wodurch nur ein Teil des aufgesprühten Trennmittels (Leidenfrost-Phänomen) auf der Oberfläche

verbleibt. Mit Eintritt der meist mehrere hundert Grad heißen Metallschmelzen wird der organische Anteil der Trennmittel thermisch zersetzt und bildet dabei ein Gaspolster zwischen Gießformenwandung und Gießmetall. Dieses Gaspolster führt zwar zu einer gewünschten Verlängerung der Gießwege durch die Isolationswirkung, andererseits werden dabei große Gasmengen im Werkstück gelöst. Diese gelösten Gase können zur Ausbildung von Poren und damit einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Gussstückes führen. Im Falle von Aluminium werden durch die gelösten Gase die Schweißseigenschaften deutlich verschlechtert bzw. eine Schweißseignung verhindert. Zur Lösung dieser Problematiken wurde zum einen die Formen vor dem Einfüllen der Metallschmelzen evakuiert und zum anderen der Pressdruck beim Giessen ständig erhöht (150MPa). Des weiteren wurde der Anteil thermisch zersetzbarer Bestandteile im Trennmittel soweit als möglich reduziert. Die Anwendung von Vakuum (Evakuierung der Formkavität) vor dem Gießprozess reduziert zwar die eingeschlossene Gasmenge im Gusskörper, eine vollständige Verhinderung ist nicht möglich. Die Erhöhung des Pressdruckes bei der Formgebung führt zu einer Verkleinerung der Gasporen, allerdings steigt deren Innendruck dadurch an und bei einem Blistertest (Warmauslagerung) kann es zur Ausbildung von aufgeblähten Bereichen in der Oberfläche von Gussstücken kommen.

Die zyklische Belastung der Formenoberfläche durch das Aufbringen von Schichten die vorzugsweise Wasser als Lösemittel enthalten, erhöht zu dem stark die Gefahr der Ausbildung von Brandrissen und begrenzt dadurch die Lebensdauer der Formen. Des weiteren ist durch die zyklische Applikation eine erhebliche Belastung der Umwelt und der Mitarbeiter durch den ungenutzten Anteil an Trennmittel sowie die Zersetzungsprodukte der organischen Anteile gegeben. Die

- Verringerung der thermisch zersetzbaren Anteile durch Verwendung anorganischer Trennmittel hat den Vorteil, dass diese sich nicht unter der Einwirkung der hohen Temperaturen zersetzen, allerdings können diese Trennmittel bei der
- 5 Einlagerung in das Werkstück zu einer negativen Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften der Gusskörper, wie beispielsweise Verfärbungen, Verschlechterung der Benetzbarkeit oder Lackierfähigkeit) bzw. zu Defekten im Gussstückinneren führen.
- 10 Problematisch wird die Verwendung anorganischer Trennmittel bei unvollständiger Zersetzung der organischen Anteile, die dann zu festhaftenden Anbackungen an den Werkzeugoberflächen führen können. Insbesondere bei der Herstellung komplexer dünnwandiger Bauteile sind diese Anbackungen von Nachteil. Die Verwendung
- 15 trockener körniger Trennmittel, wie in den Patentschriften DE 39 17 726 oder US 6,291,407 beschrieben, erfordert die Entwicklung einer speziellen Applikationstechnik, um dünne, homogene Schichten auf den komplexen Forminnenseiten zu gewährleisten, wie in den Patentschriften US 5,662,156, US
- 20 5,076,339, DE 100 41 309 oder DE 4313961 C2 beschrieben. Die Haftung der Trennmittel auf den metallischen Werkzeugoberflächen erfolgt durch Verwendung höherschmelzender organischer Komponenten in diesen körnigen Trennmitteln, wie beispielsweise Wachse oder Polymere, die sich bei Berührung mit
- 25 dem Gießmetall thermisch wiederum zersetzen. Die trockenen Trennmittel müssen somit nach jedem Schuss bzw. Gießprozess erneut appliziert werden.

- Eine Lösung der obigen Probleme ergibt sich, wenn anorganische
- 30 Trennmittel, wie beispielsweise Bornitrid, Graphit, Glimmer, Talk, Siliziumnitrid, Molybdänsulfid, ZrO_2 , Al_2O_3 , dauerhaft und temperaturstabil auf den Flächen der Formenwandungen gebunden werden. Eine Möglichkeit dauerhafte Trennschichten auf Stählen

aufzubringen sind Oberflächenveredlungsverfahren wie CVD- und PVD-Verfahren, die zur Herstellung von Hartstoffschichten eingesetzt werden. Beim CVD-Verfahren sind allerdings vergleichsweise hohe Substrattemperaturen notwendig, die mit mindestens 900°C deutlich über den Anlasstemperaturen der Formstähle liegen. Beim PVD-Verfahren werden deutlich niedrigere Temperaturen von 300 - 500°C benötigt. Mittels spezieller Plasmaverfahren wurden TiN, TiC und TiB₂/TiN-Schichten auf Druckgussformen erzeugt. Die Schichten wiesen teilweise sehr hohe Härten (HK_{0,005} 325 - 3300) auf. Die Standzeit der Formen konnte um den Faktor 30 - 80 stark erhöht werden und der Einsatz der Trennmittel um 97 % auf ca. 1 % in der Schlichte verringert werden. (Rie, Gebauer, Pfohl, Galvanotechnik **89**, 1998 Nr. 10 3380 - 3388). Gänzlich konnte auf Trennmittel nicht verzichtet werden. Diese Beschichtungsverfahren sind jedoch besonders für komplexe großvolumige Bauteile (Formen) nicht trivial, da sie große Erfahrung sowie einen hohen apparativen Aufwand benötigen. Die Formen werden bevorzugt bei einem externen Lohnbeschichter nach aufwendiger Reinigung beschichtet.

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung dauerhafter Trennschichten ist in der internationalen Patentanmeldung WO 2000/056481 beschrieben. Dabei werden dichte und/oder poröse keramische Trennschichten mit Dicken von 250 - 400 µm mittels thermischem Spritzen auf Formoberflächen appliziert. Die anorganischen Trennmittel weisen vorzugsweise sehr hohe Schmelzpunkte auf und können deshalb mit dem meist metallischen Formenmaterial aufgrund der dafür notwendigen hohen Temperaturen nicht versintert werden. Zur Anbindung anorganischen Trennmittel an die meist metallischen Formenwandungen sind daher korrosionsfeste und temperaturstabile Hochtemperaturbindephasen notwendig.

- Für den Feinguss von Eisen oder Stählen wird beispielsweise ZrO_2 bzw. ZrO_2 / Al_2O_3 -Gemische als Trennmittel eingesetzt. Für CaO -stabilisierte ZrO_2 -Trennschichten auf keramischen
- 5 Substraten, Graphittiegeln und Metallen etc. wird ein Alkalisilikat als Binder angegeben. Der Gehalt an Binder beträgt auch in diesem Fall nur wenige Prozent bezogen auf den anorganischen Trennstoffanteil. Für die Herstellung von Glaswaren wurden zum Schutze der metallischen Formen gemäß US
- 10 4,039,377 Graphit/BN-Mischungen mit Kombinationen von wasserlöslichen silikatischen und phosphatischen Bindern verwendet. Damit werden Trennschichten mit bis zu 2 Millimeter Dicke hergestellt.
- 15 Im kürzlich veröffentlichten Patent US 6,409,813 für die kontinuierliche Herstellung von Glas werden BN-Trennschichten mit einem oxidischen Anteil von 65 - 95 Gew.-% sowie einem BN-Anteil von 5 - 35 Gew.-%, jeweils nach dem Ausbrennen, mit Bindern auf Basis von Al_2O_3 oder stabilisiertem ZrO_2
- 20 beschrieben, die bei Temperaturen von mindesten 500 bis 550°C dichte Schichten auf metallischen Substraten ergeben, bei denen das BN vollständig von der oxidischen Phase umgeben ist. Die oxidische Bindephase wird über Fällungen aus Salzen oder Alkoxiden hergestellt. Die BN-Partikel sollen kleiner 5 μm
- 25 sein. Die Standzeiten der metallischen Werkzeuge und Formen sollen dadurch erheblich gesteigert werden können.

In US 6,051,058 wird die Herstellung von BN-Schutzschichten mit Dicken von 0,2 bis 0,7 mm auf Feuerfestmaterialien für das

30 kontinuierliche Gießen von Stählen beschrieben. Dabei wird BN mit 20 - 50 Gew.-% mit Hilfe von Hochtemperaturbindern in Form einer wässrigen Beschichtungslösung auf Basis von Metalloxiden

der Gruppen ZrO_2 , Zirkonsilikaten, Al_2O_3 , SiO_2 und Aluminiumphosphaten auf das Feuerfestmaterial gebunden.

In der deutschen Patentanmeldung DE 196 47 368 A1 wird ein
5 Verfahren zur Herstellung von temperaturbeständigen
Verbundwerkstoffen mit einer silikatischen
Hochtemperaturbindephasen beschrieben. Diese Bindephase
ermöglicht die Herstellung von temperaturbeständigen Material-
verbunden. In einem Beispiel werden Kernsande für
10 Gießereizwecke durch den silikatischen Binder gebunden. In
einem anderen Beispiel dieses Patentos wurde ein
temperaturfester Formkörper aus einem Komposit aus 85 Gew.-% BN
und 15 Gew.-% einer Bindephase, die aus der silikatischen
Bindephase sowie nanodispersen ZrO_2 -Anteilen besteht,
15 hergestellt. Obwohl beispielsweise beim Aluminiumdruckguss
Temperaturen angewendet werden, die weit unterhalb des
Transformationsbereichs von SiO_2 liegen, und obwohl beim
Verdichten dieser Schichten das Bindemittel eine starke
Schrumpfung aufweist, wurden mit diesen Bindemitteln zwar BN-
20 Schichten erzielt, die neben einer Haftung auf dem Substrat
auch eine gewisse Antihaftwirkung gegenüber dem Gießmetall
aufweisen, allerdings können die in DE 196 47 368 A1
beschriebenen Bindemittel das Eindringen von Metallschmelze in
die Schicht insbesondere beim Druckguss nicht sicher
25 verhindern. Dabei hat sich gezeigt, dass obwohl mit diesem
Bindemittel die Bornitridkörner miteinander verbunden werden
und damit eine Haftung untereinander sowie zum Substrat
entsteht, wodurch mechanische Eigenschaften erzielt werden, die
den drucklosen Guss bereits überstehen, die Körner dennoch
30 nicht vollständig beschichtet werden und ihre Antihaftwirkung
erhalten bleibt. In DE 196 47 368 A1 findet sich zwar der
Hinweis, dass mit den dort beschriebenen Bindemitteln Bornitrid
gebunden werden kann. Aber wie bereits erwähnt lässt sich mit

den dort beschriebenen Rezepturen, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, keine Schicht auf Gussformen erzeugen, die druckgussbeständig ist. Dafür weisen diese Schichten keine ausreichende Haftung der BN-Partikel in der Schicht sowie auf
5 der Metalloberfläche auf. Zudem weisen diese Schichten noch zu hohe Porositäten und relativ raue Oberflächen auf, die bei einer Druckbeaufschlagung der Metallschmelze zu einer Infiltration in der Oberfläche und damit formschlüssiger Verbindung zwischen Trennschicht und Gusskörper führen, die
10 wiederum zu einer Zerstörung der Trennschicht bei Entnahme des Gusskörpers führt. Eine Steigerung des Binderanteiles führte zwar zu einer Verbesserung der Haftung und Verringerung der Porosität bei gleichzeitiger starker Verschlechterung des Benetzungsverhaltens, so dass bei Benetzungs- und
15 Korrosionsversuchen das Aluminium stark an der Schicht anhaftet und nur gewaltsam unter Zerstörung der Trennschicht wieder entfernt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde,
20 dauerhafte Formtrennschichten mit anorganischen Trennmitteln für den Druckguss von Nichteisenmetallen, die relativ dichte, glatte Formtrennschichten mit hoher Haft- und Schnittfestigkeit (Adhäsion auf der Form und Kohäsion untereinander) auf den meist stählernen Gussformen gewährleisten, nicht von den
25 jeweiligen Metallschmelzen benetzt werden, keine Korrosion durch das flüssige Metall aufweisen, bei komplexen Formgeometrien trotz dauerhafter Einbindung Schmiereigenschaften aufweisen, nicht zyklisch nach jedem Formgebungsprozess sondern nur in bestimmten vorgegeben
30 Zeitabständen (Schusszahlen) appliziert werden müssen, eine Reparatur lokaler Beschädigungen der Trennschichten zulassen, sich mittels gängiger Beschichtungstechniken (Sprühen, Tauchen, Pinseln, Rollen, Rakeln, Schleudern) applizieren lassen, nach

der thermischen Verdichtung keine weiteren gasförmigen Zersetzungsprodukte freisetzen, bei Temperatur kleiner 600 °C thermisch anbinden oder verdichten und eventuell durch die Metallschmelze selbst (in situ) erhalten werden sowie deren
5 notwendigerweise enthaltenen organischen Anteile bei der Applikation und der nachfolgenden thermischen Verdichtung in Bezug auf Menge und Gefährlichkeit keine große Belastung der Umgebung darstellen.

- 10 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass refraktäre nanoskalige Bindemittel als Bindephase für Bornitrid eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine Schlichte zur Herstellung
15 einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend

- A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder
Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche
20 anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe enthaltend SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, AlOOH, Y₂O₃, CeO₂, SnO₂, Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

- 25 i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (1):



worin

A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen
und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy-
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis
22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und
Alkylcarbonylgruppen,

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkynyl-
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,

x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,

bedeuten, und

unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die
hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel

oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln
auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser
weiterhin Wasser als Lösemittel

enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein Nanokompositsol ausbildet,

- 5 B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,

10 und

- C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird.

15 Die in den erfindungsgemäßen Schichten enthaltenen Binder haben überraschenderweise gezeigt, dass sie Bornitridpartikel zu einer festen dichten Schicht binden können, die nicht von der Metallschmelze infiltriert wird und die die
20 Antihaftaktivität der Bornitridkörner nicht reduziert. Als Bindemittel haben sich nanoskaliges SiO_2 in Verbindung mit einer speziellen Oberflächenmodifikation erwiesen, wie sie in Schutzrechtsfamilie zur deutschen Offenlegungsschrift DE 196 47 368 A1, deren diesbezügliche Offenbarung Teil der vorliegenden
25 Anmeldung sein soll, beschrieben sind.

Die optimale Dispergierung der BN-Partikel, die Teilsubstitution von Silankomponenten, die Verwendung weiterer anorganischer Füllstoff im μm -Bereich sowie eine gezielte
30 Einstellung des pH-Wertes der Schichten als applikationsfertiges Beschichtungssystem bestehend aus Trennmittel und Binder ermöglichen überraschenderweise die Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend

5

A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe

10 enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf

15 Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (1):



20

worin

A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch

25 abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen,

30

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinyl- -
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,

5 x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
 mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,

bedeuten, und

10 unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die
 hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel

15 oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln
auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser
weiterhin Wasser als Lösemittel

20 enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses
 gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein
 Nanokompositsol ausbildet,

25 B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen
 Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet
 wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii)
 verwendet wird,

30 und

C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,

5 dadurch gekennzeichnet dass Bornitrid in dem Lösungsmittel dispergiert wird und mit dem anorganischen Binder vermischt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein Verfahren zur optimalen
10 Dispergierung der Bornitridpulver, mit dem die BN-Partikel in Form dispergierter Plättchen vorliegen und die resultierenden Suspensionen bzw. Schichten minimale Viskositäten aufweisen. Wichtig ist dabei, dass die Dispergierung der Partikel auch in der Schlichte enthaltend den Binder erhalten bleibt. Diese
15 optimale Dispergierung kann überraschenderweise durch Verwendung von organischen Polymeren, wie Polyvinylbutyralen oder Polyacrylsäuren im Falle von alkoholischen Lösemitteln bzw. Polyvinylalkoholen oder Polyvinylpyrrolidon im Falle von Wasser als Lösemittel, in Kombination mit einem Hochleistungs-
20 Kreiselhomogenisator als Dispergieraggregat erhalten werden. Zur dauerhaften Anbindung und gleichzeitig guten Dispergierung ist des weiteren eine gezielte Einstellung des pH-Wertes der Schlichte notwendig, da der synthesebedingte pH-Wert der Bindephase etwa in der Größenordnung des isoelektrischen
25 Punktes des BN liegt und zu einem frühzeitiger Ausfallen des BN führt. Überraschenderweise kann in einem pH-Bereich von ca. 3 - 4 zum einen eine gute Anbindung (Hydrolyse/Kondensation) und zum anderen eine ausreichende Dispergierung/Stabilität der BN-Partikel erhalten werden.

30

Eine deutliche Erhöhung der Applikationstemperatur bzw. ein verzögertes Abbinden auf dem Substrat kann durch die Teilsubstitution von einer Silankomponente

(Methyltriethoxysilan) durch ein Phenyltriethoxysilan erreicht werden. Dies ermöglicht die Applikation von dichten Trennschichten auf Formen mit erhöhten Oberflächentemperaturen von über 80°C, was mit dem System basierend auf DE 196 47 368 nicht möglich ist.

Die vorzugsweise enthaltenen organischen Anteile stellen bei der Applikation und der nachfolgenden thermischen Verdichtung in Bezug auf Menge und Gefährlichkeit keine große Belastung der Umgebung dar; nach der thermischen Verdichtung werden keine weiteren gasförmigen Zersetzungsprodukte freigesetzt.

Die Temperatur zur der notwendigen thermischen Anbindung bzw. Verdichtung der langzeitstabilen Formtrennschicht ist kleiner 600 °C, also unterhalb der Anlasstemperatur, und kann unter Umständen sogar durch die Metallschmelze selbst (in situ) erhalten werden.

Dadurch war es möglich mittels gängiger Beschichtungstechniken (Sprühen, Tauchen, Pinseln, Rollen, Rakeln, Schleudern) glatte, vergleichsweise dichte Trennschichten in einem Dickenbereich von 1 bis 50 µm zu erhalten, die einerseits nicht durch Aluminium benetzt werden bzw. nach mehrstündiger Auslagerung in flüssigem Aluminium bei 750 °C keinerlei Korrosionsschädigungen aufweisen. Des weiteren konnte die Schichtfestigkeit derart gesteigert werden, dass beim Gitterschnitt-Test (DIN ISO 2409) die Klassifikation 0-1 erhalten bzw. bei dem nachfolgenden mehrfachen Tape-Test keine Schädigung der Schicht beobachtet werden konnte. Beim Taber-Test (DIN 52347) zeigen diese Schichten zwar noch einen mit zunehmender Zyklenzahl linear ansteigenden Abrieb von 3,6 mg pro 100 Zyklen, Schichten basierend auf DE 196 47 368 hingegen können bei gleichem BN zu Binderverhältnis aufgrund der zu geringen Festigkeiten und des

damit verbundenen Abriebs nicht mit diesem Verfahren getestet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine langzeitstabile Formtrennschicht, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Schlichte enthaltend

A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (1):



worin

A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen,

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinyl-
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,

x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,

bedeuten, und

unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die
hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel

oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln
auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser
weiterhin Wasser als Lösemittel

enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses
gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein
Nanokompositsol ausbildet,

B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen
Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet
wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii)
verwendet wird,

und

C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder
(i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der
Binder (ii) verwendet wird,

5

erhältlich ist.

Die erfindungsgemäßen Formtrennschichten gestatten die
Anwendung im Druckgussbereich, wobei Zyklenzahlen von mehr als
10 30 Schüssen möglich sind. Zu Reparaturzwecken kann dieses
Formtrennschichtensystem auf lokal engbegrenzten Stellen einer
bereits geschlichteten Form beispielsweise mittels Airbrush-
Technik oder Pinsel aufgebracht und verdichtet werden, ohne
dass ein nennenswerter Verlust der Eigenschaften zu beobachten
15 ist.

Eine vollständige Entfernung der Formtrennschicht mittels eines
CO₂-Entlackungsgerätes ist ebenfalls möglich.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur
Herstellung der erfindungsgemäßen langzeitstabilen
Formtrennschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die
erfindungsgemäße Schlichte zu einer fest haftenden Schicht auf
Metalloberflächen aufgetragen wird. Durch das erfindungsgemäße
25 Verfahren, wird vorzugsweise hexagonales Bornitrid mittels der
erfindungsgemäßen Binder dauerhaft und temperaturstabil auf
Formenoberflächen, wie beispielsweise Metalle, unlegierte,
niedriglegierte oder hochlegierte Stähle, Kupfer oder Messing,
gebunden.

30

Das Trennmittel BN weist vorzugsweise einen mittleren
Partikeldurchmesser kleiner 100 µm, bevorzugt kleiner 30 µm,
besonders bevorzugt kleiner 10 µm und vorzugsweise größer 0,1

- μm , besonders bevorzugt größer $1\ \mu\text{m}$ auf. Die spezifische Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, beträgt vorzugsweise größer $1\ \text{m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt größer $5\ \text{m}^2/\text{g}$. Das eingesetzte BN kann bis 10 Gew.-% verschiedener
- 5 Verunreinigungen und Zusätze enthalten. Insbesondere sind zu erwähnen Borsäure, Bortrioxid, Kohlenstoff, Alkali- oder Erdalkaliborate. Es wird jedoch bevorzugt, dass möglichst reines, ausgewaschenes BN mit einer Reinheit von mindestens 98%, bevorzugt 99%, eingesetzt wird. Insbesondere sind
- 10 Partikelgrößen von 2 bis $3\ \mu\text{m}$ bevorzugt. Vorzugsweise weist das Bornitrid eine hexagonale, grafitartige Kristallstruktur auf. Weiterbevorzugt ist es, wenn das Bornitrid deagglomeriert in der Schlichte vorliegt.
- 15 Bezogen auf die obengenannten Komponenten der langzeitstabilen Formtrennschicht beträgt der Feststoffanteil des anorganischen Binders vorzugsweise zwischen 5 und 95, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt zwischen 30 und 70 Gew.-%.
- 20 Spezielle Beispiele für anorganische Füllstoff sind Sole und nanoskalige Pulver, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner $300\ \text{nm}$, bevorzugt kleiner $100\ \text{nm}$ und besonders bevorzugt kleiner $50\ \text{nm}$ aufweisen, von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden,
- 25 Kohlenstoff (Russ, Graphit), bevorzugt sind SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y-ZrO_2 , Al_2O_3 und AlOOH . Besonders bevorzugt sind Nanopartikel, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner $300\ \text{nm}$, bevorzugt kleiner $100\ \text{nm}$ und besonders bevorzugt kleiner $50\ \text{nm}$ aufweisen, von Silicium- oder Zirkoniumoxide bzw. Gemische
- 30 derselben.

Beispiele für die genannten hydrolysisierbaren Gruppen A in Formel (1) sind Wasserstoff, Halogene (F, Cl, Br und I)

Alkoxoy- (beispielsweise Ethoxy-, i-Propoxy-, n-Propoxy-, und Butoxygruppen), Aryloxy- (beispielsweise Phenoxygruppe), Alkylaryoxy- (beispielsweise Benzyloxygruppe), Acyloxy- (beispielsweise Acetoxy-, Propionyloxygruppen) und

5 Alkylcarbonylgruppen (beispielsweise Acteylgruppe).

Besonders bevorzugte Reste sind C₂₋₄-Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxygruppe.

10 Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorwiegend ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl- (C₁₋₄-Alkyl wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylrest), Alkenyl- (C₂₋₄-Alkenyl- wie Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- und Butenylrest), Alkinyl-, Aryl-, Alkaryl- und Arylalkylreste.

15 Besonders bevorzugte Reste sind gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen, und gegebenenfalls substituierte C₆₋₁₀-Arylgruppen, insbesondere Phenylgruppe.

20 Die Reste A und R können unabhängig voneinander einen oder mehrere übliche Substituenten, wie beispielsweise Halogen-, Alkoxy-, Hydroxy-, Amino-, und Epoxidgruppen, aufweisen.

25 Weiter ist bevorzugt, dass in der obigen Formel (1) x den Wert 0, 1, 2 und besonders bevorzugt den Wert 0 oder 1, aufweist. Ferner weisen vorzugsweise mindestens 60% und insbesondere mindestens 70 Stoffmengen-% den Wert x = 1 auf.

30 Die erfindungsgemäße Hochtemperaturbindephase kann beispielsweise aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) oder MTEOS und Phenyltriethethoxysilan (PTEOS) und TEOS hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel (1) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise
5 Hydrolyse der Silane der Formel (1) allein oder im Gemisch mit anderen hydrolisierbaren Verbindungen entstanden sind. Derartige, im Reaktionsgemisch vorzugsweise löslichen Oligomere können geradkettige oder zyklische niedermolekulare Teilkondensate mit einem Kondensationsgrad von beispielsweise
10 etwa 2 bis 100, insbesondere 2 bis 6, sein.

Die zur Hydrolyse und Kondensation eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,8 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolisierbaren
15 Gruppen.

Die Hydrolyse und Kondensation der silikatischen Bindephase wird unter Sol-Gel-Bedingungen in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren, bevorzugt Salzsäure, bei einem pH-Wert bevorzugt zwischen 1 und 7 besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 durchgeführt. Eine erfindungsgemäße Schlichte wird vorzugsweise durch eine optimale Dispergierung der BN-Partikel, der Teilsubstitution von Silankomponenten, der Verwendung weiterer anorganischer Füllstoff im μm -Bereich und durch Zugabe
25 einer bestimmten Menge von Salzsäure als Katalysator einer gezielten Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktion sowie einer gezielte Einstellung des pH-Wertes der Schlichten erhalten. Die Verwendung von Kondensationskatalysatoren führt dazu, dass das vorher eventuell zweiphasig vorliegende Silan-/Kieselolgemisch
30 einphasig wird und aufgrund der Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktionen eine Anbindung der Silane an die SiO_2 -Partikel bzw. an das metallische Substrat bzw. das Bornitrid ermöglicht wird. Ohne HCl-Zugabe resultiert häufig ein

zweiphasiges Gemisch, wobei der Kieselanteil geliert bzw. ausfällt. Diese Untersuchungen wurden mit kommerziellen basisch sowie sauer stabilisierten Kieselölen durchgeführt und führten stets zum gleichen Ergebnis.

5

Vorzugsweise wird neben dem Lösungsmittel, das bei der Hydrolyse entsteht kein weiteres Lösungsmittel angewandt, es können jedoch falls gewünscht, Wasser, alkoholische Lösungsmittel (beispielsweise Ethanol) oder andere polare, 10 protische und aprotische Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Dioxan) eingesetzt werden. Wenn andere Lösungsmittel eingesetzt werden müssen, sind Ethanol und 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol und dessen Derivate (beispielsweise Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether) 15 bevorzugt.

Zur Herstellung des Binders können gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in Mengen von bis zu 50 Gew.-% bevorzugt weniger als 25 besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% eingesetzt 20 werden, beispielsweise Härtungskatalysatoren wie Metallsalze, und Metallalkoxide, organische Dispergier- und Bindemittel wie Polyvinylbutyrale, Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Pigmente, Farbstoffe, oxidische Partikel sowie glasbildende Komponenten 25 (beispielsweise Borsäure, Borsäureester, Natriumethylat, Kaliumacetat, Aluminium-*sec*-butylat), Korrosionsschutzmittel und Beschichtungshilfsmittel.

Gegebenenfalls weitere zusätzlichen anorganischen Füllstoffe 30 können aus einer oder mehrerer der Substanzklassen (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Mullit, Böhmit, Si_3N_4 , SiC, AlN etc.) ausgewählt werden. Die Partikeldurchmesser sind gewöhnlich kleiner 10 μm bevorzugt kleiner 5 μm und besonders bevorzugt kleiner 1 μm .

- Zur Herstellung ZrO_2 - oder Al_2O_3 -basierter kolloidaler anorganischer Partikel können als Ausgangsverbindungen der Zirkonkomponenten beispielsweise ein oder mehrere
- 5 Zirkonoxidprekusoren der Substanzklassen Zirkonalkoxide, Zirkonsalze oder komplexierten Zirkonverbindungen oder kolloidale ZrO_2 -Partikel, welche unstabilisiert oder stabilisiert sein können, verwendet werden.
- 10 Die Ausgangskomponenten der Aluminiumkomponenten können beispielsweise Aluminiumsalze und Aluminiumalkoxide ausgewählt oder nanoskalige Al_2O_3 oder AlOOH -Partikel in Form von Solen oder Pulvern verwendet werden.
- 15 Als Lösemittel zur Herstellung der $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierten Bindephasen können neben Wasser, auch aliphatische und alizyklische Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (insbesondere Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, Butanol),
- 20 aliphatische und alizyklische Ketone (insbesondere Aceton, Butanon) mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Ester (insbesondere Essigsäureethylester, Ether wie zum Beispiel Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan Tetrahydrofuran, Glycolether, wie Mono-, Di-, Tri- und Polyglycolether, Glycole, wie
- 25 Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polypropylenglycol oder andere polare, protische und aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösemittel eingesetzt werden. Bevorzugt sind neben Wasser, aliphatische Alkohole (z.B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol) sowie Ethylenglycol und dessen Derivate (insbesondere
- 30 Ether, wie z.B. Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycolmonobutylether.

Die etwaige Zugabe zusätzlicher anorganischer Füllstoffe kann zu den unterschiedlichsten Zeitpunkten erfolgen. So können diese Füllstoffe bei der Herstellung der BN-Suspension eingearbeitet werden, sie können aber auch zu dem Binder in
5 Form von Pulvern oder Suspensionen zugegeben werden.

Zur Stabilisierung der oxidischen Partikel in der flüssigen Phase können neben anorganischen und organischen Säuren auch Modifizierungsmittel eingesetzt werden, die Anhydridgruppen, Säureamidgruppen, Aminogruppen, SiOH-Gruppen, hydrolysierbare
10 Reste von Silanen sowie β -Dicarbonylverbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt sind Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Hexansäure, Methacrylsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Methoxyessigsäure, Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadekansäure sowie die entsprechenden Säurehydride und Säureamide.

20 Bevorzugte β -Dicarbonylverbindungen sind solche mit 4 bis 12, insbesondere mit 5-8 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Diketone wie Acetylaceton, 2,4-Hexandian, Acetessigsäure, Acetessigsäure-C₁₋₄-alkylester, wie Acetessigsäureethylester.

25 Zur Dispergierung der oxidischen Pulverpartikel in den Bindephasen können neben den üblichen Rühraggregaten (Dissolver, Leitstrahlmischer), Ultraschallbeaufschlagung, Knetter, Schneckenextruder, Walzenstühle, Schwingmühlen, Planetenmühlen, Mörsermühlen, und insbesondere Attritormühlen
30 eingesetzt werden.

Bevorzugt zur Dispergierung der nanoskaligen Pulvern sind Attritormühlen mit kleinen Mahlkörpern, gewöhnlich kleiner 2

mm, bevorzugt kleiner 1 mm und besonders bevorzugt kleiner 0,5 mm Durchmesser.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Bornitrid-Partikel enthaltenen Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass Bornitrid-Partikel in einem organischen Lösemittel unter Zugabe von Polyvinylbutyral oder einer Polyacrylsäure oder in Wasser unter Zugabe eines Polyvinylalkohols oder Polyvinylpyrrolidon suspensiert wird.

Zur Herstellung der BN-Suspensionen, sind zur Dispergierung hochtourige Dispergieraggregate mit Rotor/Statorsystemen wie Ultra Turrax oder Kreiselhomogenisatoren bevorzugt. Besonders bevorzugt sind dabei Aggregate mit mehrstufigen

Rotor/Statorsystemen (Cavitron Hochleistungskreiselhomogenisator).

Die Zugabe des anorganischen Trennmittels kann durch Vermischen von separaten BN-Suspensionen und Binder erfolgen, sie kann aber auch durch Einarbeitung oder Dispergierung der BN-Partikel im Binder erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Vermischen von separater BN-Suspension mit separatem Binder unter rühren.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft vor der Applikation der Schichten den pH-Wert des Binders bzw. der Schlichte einzustellen. Gewöhnlich wird dazu eine Base, bevorzugt eine Base in einem alkoholischen Lösemittel und besonders bevorzugt eine ethanolische Natriumethylatlösung verwendet. Der pH-Wert wird gewöhnlich zwischen 1 und 7 bevorzugt zwischen 2,5 und 5 und besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze können durch Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt werden.

Nach der Fertigstellung der Schlichte ist es in manchen Fällen vorteilhaft, die Schlichte vor der Applikation weiter zu homogenisieren. Bevorzugt erfolgt dies durch rühren der
5 Schlichte über Nacht.

In manchen Fällen ist es weiterhin vorteilhaft, durch Zugaben exakter Wassermengen eine definierte Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktion in der fertigen Schlichte zu ermöglichen,
10 bevorzugt wird dabei ein Gesamtwassergehalt von weniger als 1 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Alkoxidgruppe eingestellt.

Als Substrate für die erfindungsgemäßen Formtrennschichten eignen sich die verschiedensten anorganischen Materialien.
15

Besonders geeignete Substratmaterialien sind metallische Materialien wie Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn und Zink und deren Legierungen, wie beispielsweise Gusseisen, Stahlguss, Stähle, Bronzen oder Messing, sowie
20 anorganische Nichtmetalle wie Keramiken, Feuerfestmaterialien und Gläser in Form von Folien, Geweben, Blechen, Platten oder Formstücken.

Die trennmittelhaltigen Beschichtungssole lassen sich mittels
25 gängiger Beschichtungsmethoden wie Rakeln, Tauchen, Fluten, Schleudern, Sprühen, Bürsten und Streichen auf den Substraten/Formoberflächen applizieren. Zur Verbesserung der Haftung kann es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erweisen, das Substrat vor dem Kontaktieren mit verdünnten oder
30 unverdünnten Bindersolen bzw. deren Vorstufen oder anderen Primern zu behandeln.

Das Formtrennmittel bedeckt vorzugsweise alle Flächen der Gussformen, die mit dem teilerschmolzenen bzw. geschmolzenen Metall in Kontakt kommen.

5 Der Feststoffgehalt der Schichten kann in Abhängigkeit vom gewählten Beschichtungsverfahren durch Zugabe von Lösemittel oder Wasser eingestellt werden. Für eine Sprühbeschichtung wird gewöhnlich ein Feststoffgehalt zwischen 2 und 70 Gew.-% bevorzugt zwischen 5 und 50 besonders bevorzugt zwischen 10 und
10 30 Gew.-% eingestellt. Für andere Beschichtungsverfahren kann selbstverständlich ein anderer Feststoffgehalt eingestellt werden. Ebenso ist die Zugabe von Thixotropierungsmittel bzw. Stellmitteln wie zum Beispiel Cellulosederivaten möglich.

15 Eine isostatische Verdichtung frisch applizierter Trennschichten vor der abschließenden Härtung kann die Packungsdichte weiter erhöhen und damit die Festigkeit und die Lebensdauer der Schicht ebenfalls deutlich erhöhen. Dazu wird das Aufbringen einer weiteren nahezu binderfreien BN-
20 Trennschicht empfohlen, die ein Verkleben der noch nicht gehärteten Schicht mit dem umgebenden Medium bei der isostatischen Verdichtung verhindert.

Der abschließenden Härtung kann eine oder mehrere
25 Trocknungsstufen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur zum Beispiel in einem Umlufttrockenschrank, durch Beheizung oder Temperierung der Form selbst vorangehen. Bei oxidationsempfindlichen Substraten kann die Trocknung oder nachfolgende Härtung in einer Schutzgasatmosphäre, wie
30 beispielsweise Stickstoff oder Argon, oder im Vakuum erfolgen.

Die thermische Aushärtung erfolgt vorzugsweise durch Wärmebehandlung bei Temperaturen über 50°C vorzugsweise über 200°C und besonders bevorzugt über 300°C.

- 5 Die Wärmebehandlung der Formtrennschichten kann in Öfen, durch Heißgas, durch direkte Gasbeflammung der Formoberflächen, durch direkte oder indirekte IR-Beheizung oder auch in-situ durch Kontaktieren der Formtrennschichten mit dem flüssigen, geschmolzenen oder teilerschmolzenen Gießmetall erfolgen.

- 10 Die Dicke der hiernach ausgehärteten Formtrennschicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 250 µm, besonders bevorzugt 1 bis 200 µm. Insbesondere bevorzugt wird eine Schichtdicke von 5 bis 20 µm für den Aluminiumdruckguss eingesetzt. Der BN-Gehalt der
15 ausgehärteten Formtrennschicht liegt vorzugsweise im Bereich 20-80%, wobei der jeweilig verbleibende Rest durch die Nanopartikel enthaltenden anorganischen Binder gebildet wird.

Beispiele

- 20 Synthese silikatischer Bindersole:

Beispiel 1:

MTKS; R_{OR} 0,4

- 25 65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt. Eine Hälfte der Mischung wird unter starkem Rühren mit 14,2 g Kieselöl (LEVASIL 300/30) und 0,4 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten
30 weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 2:MTZS; R_{OR} 0,75

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt. Eine Hälfte der Mischung wird unter starkem Rühren mit 49,7 g

- 5 Zirkondioxidsuspension mit 60 Gew.-% Feststoffanteil (29,82 g monoklines ZrO_2 (INM; mittlere Partikelgröße: ca. 8 nm) in 19,88 g Wasser) und 0,4 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten
- 10 weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

15 **Beispiel 3:**

MTKZS; R_{OR} 0,75

Eine Mischung aus 16,4 g MTEOS und 4,8 g TEOS wird mit 14,2 g Levasil 300/30, das zuvor mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 7 eingestellt wurde, und 0,2 ml konzentrierter

- 20 Salzsäure zur Reaktion gebracht. Parallel dazu wird eine Mischung aus 26,2 g MTEOS und 7,7 g TEOS mit 31,8 g einer 50%igen Zirkondioxidsuspension (15,9 g monoklines ZrO_2 (INM; mittlere Partikelgröße: ca. 8 nm) in 15,9 g Wasser) und 0,32 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 10 Minuten
- 25 werden die beiden Ansätze vereint. Nach weiteren 5 Minuten wird der kombinierte Ansatz mit einer weiteren Silanmischung bestehend aus 42,6 g MTEOS und 12,4 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung
- 30 auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 4:

MTKS-PT; R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem
Rühren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml
konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten
5 wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g
Phenyltriethoxysilan (PTEOS) und 19,1 g TEOS - zu dem Ansatz
gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über
Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung
auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf
10 gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 5:

MTKS-PTTnP; R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem
15 Rühren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml
konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten
wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g
Phenyltriethoxysilan, 9,56 g TEOS und 12,1 g Tetra-n-
Propoxyysilan - zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten
20 weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit
ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3
eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden
durch Zentrifugieren abgetrennt.

25 **Beispiel 6:**

MTKS-PTTEE, R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem
Rühren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml
konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten
30 wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g
Phenyltriethoxysilan, 9,56 g TEOS und 17,6 g Tetra-
Ethoxyethoxysilan - zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten
weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit

ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

5 Herstellung von silikatisch gebundener BN-Schichten:

Beispiel 7:

Herstellung ethanolischer BN-Suspensionen

0,8 kg BN-Pulver (BN E1; Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer
10 spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca.
12 m²/g und einer Reinheit von 99,0% werden in 1580 g
wasserfreiem, vergälltem Ethanol (MEK), in welchem 20 g
Polyvinylbutyral (Mowital B 30 T; Hoechst AG, Frankfurt) gelöst
ist, eingerührt. Die Suspension wird in einen kühlbaren
15 Röhrbehälter gefüllt und mit einem hochtourigen Rotor-Stator-
Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 60
min dispergiert. Die erhaltene Suspension wird nach Abkühlung
auf Raumtemperatur auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%
durch Zugabe von 266,7 g wasserfreiem, vergälltem Ethanol
20 verdünnt.

Beispiel 8:

Herstellung der BN/MTKS-Schlichte, Massenverhältnis BN: SiO₂ =
2:1

25 25 g MTKS R_{OR} 0,4 Binder wird mit 1,25 g VE-Wasser aktiviert und
1 h gerührt. Danach wird dem Binder 50 g der ethanolischen BN-
Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30
Gew.-% unter Rühren zugemischt. Um den Feststoffgehalt auf 15
Gew.-% einzustellen wird die Suspension mit 75 g Ethanol
30 verdünnt.

Beispiel 9:

Herstellung der BN/MTKS-Schlichte, Massenverhältnis BN: SiO₂ = 1:1

50 g MTKS R_{OR} 0.4 Binder wird mit 2.5 g VE-Wasser aktiviert und 1 h gerührt. Danach wird dem Binder 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Rühren zugemischt. Der Feststoffgehalt der Schlichte (bezogen auf BN) beträgt 30 Gew.-%. Zur besseren Verarbeitbarkeit kann der Feststoffgehalt durch Zugabe von 100 g wasserfreiem Ethanol auf 15 Gew.-% verdünnt werden.

10

Beispiel 10:

Herstellung der BN/MTKZS-Schlichten, BN : (SiO₂ + n-ZrO₂) = 2 : 1

Massenverhältnis n-ZrO₂-Partikel : SiO₂ -Partikel : 20 : 80

15 21.4 g MTKZS- R_{OR} 0,75-Binder wird mit 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Rühren zugemischt. Um den Feststoffgehalt auf 15 Gew.-% einzustellen wird die Suspension mit 78.6 g Ethanol verdünnt.

20

Beispiel 11:

Herstellung der BN/ MTKS-PT; BN : SiO₂ = 1 : 1

50 g MTKS-PT R_{OR} 0,4 wird mit 2.5 g VE-Wasser aktiviert und 1 h gerührt. Danach wird der Binder mit 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Rühren zugemischt. Der Feststoffgehalt der Schlichte (bezogen auf BN) beträgt 30 Gew.-%, er kann durch Zugabe von 100 g wasserfreiem Ethanol auf 15 Gew.-% abgesenkt werden.

30

Herstellung der Al₂O₃/ZrO₂-Bindephase:

Beispiel 12:

nAnZ-Binder (1:1)

Zur Herstellung der Bindephase werden zunächst 100 g Böhmit (Disperal; Fa. Sasol, Hamburg) in 900 g Wasser eingerührt, dabei wird durch sukzessive Zugabe von Essigsäure ein

5 konstanter pH-Wert von 3 eingestellt. Durch Zugabe von Essigsäure wird ein pH-Wert von 3 eingestellt. Die Suspension wurde 24 h gerührt und die groben Agglomerate anschließend durch Sedimentation (48 h) abgetrennt. 11.6 g eines nanodispersen, Y-stabilisierten, oberflächenmodifizierten ZrO_2
10 Pulvers (INM: IZC4, spezifische Oberflächen von 200 g/cm^3 , 16 Gew.-% Trioxadekansäure) werden in 128.37 g des Boehmitsols (entsprechend 10 g Al_2O_3) eingerührt und durch Ultraschallbehandlung (Branson Sonifier) für die Dauer von 30 Minuten dispergiert.

15

Beispiel 13:

nAZ-Binder (1:1)

Zur Herstellung eines ZrO_2 -Sols werden 36.86 g Zr-n-Propoxid in Propanol (70 Gew.-%) zusammen mit 16,89 g Essigsäure und 40.5 g
20 deionisiertem Wasser vermischt und für 24 h gerührt (molares Verhältnis: 1:2.5:20). 9.425 g dieses Soles entsprechen 1 g ZrO_2 . 28.57 g des Böhmitsols aus Beispiel 12 (entsprechen 2 g Al_2O_3) und 18.85g des ZrO_2 -Sols (entsprechen 2 g ZrO_2) werden vermischt und für 24 h gerührt.

25

Herstellung von Al_2O_3/ZrO_2 gebundenen BN-Schichten:

Beispiel 14:

Herstellung einer wässrigen BN-Suspension

30 1 kg BN-Pulver (BN E1, Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca. $12 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Reinheit von 99,0% werden in 1950 g deionisiertem Wasser, in welchem 50 g Polyvinylpyrrolidon (PVP

K-30, Hoechst AG, Frankfurt) gelöst ist, eingerührt. Die Suspension wird in einen kühlbaren Rührbehälter gefüllt und mit einem hochoberflächigen Rotor-Stator-Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 30 min dispergiert. Die erhaltene
5 Suspension wird durch Zugabe von 2 kg VE-H₂O auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 15:

10 1 kg BN-Pulver (BN E1, Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca. 12 m²/g und einer Reinheit von 99,0% werden in 1975 g deionisiertem Wasser, in welchem 25 g Polyvinylalkohol (PVA 4/88; Hoechst AG, Frankfurt) gelöst ist, eingerührt. Die Suspension wird in einen kühlbaren Rührbehälter gefüllt und mit
15 einem hochoberflächigen Rotor-Stator-Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 30 min dispergiert. Die erhaltene Suspension wird durch Zugabe von 2 kg VE-H₂O auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% verdünnt.

20 Beispiel 16:

Herstellung einer BnAnZ-Schlichte (2:1:1)
Zur Herstellung der Schlichte werden 30 g der wässrigen BN-Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15, (entsprechend 6 g BN) tropfenweise zu 41,99 g des obigen nAnZ-
25 Bindephase zugegeben. Zur besseren Verabreichung kann durch Zugabe von wässrigem Ammoniak ein pH-Wert im Bereich von 4 - 6 eingestellt werden. Die so erhaltene Schlichte kann mittels gängiger Beschichtungsverfahren auf den Substraten appliziert werden. Nach der Trocknung kann die Formtrennschicht thermisch
30 verdichtet/ausgehärtet werden.

Beispiel 17:

Herstellung einer BAnAnZ-Schlichte

In einem ersten Schritt werden 80 g Al_2O_3 (TM-DAR, Fa. TAI MEI) in 318 g H_2O und 2 g Essigsäure in einer Attritormühle (PE 075 Fa. Netzsch) mit 330 g Mahlkugeln (Al_2O_3 ; 4 - 5mm Durchmesser) in einem PE-Mahlbecher (+ Rotor) für die Dauer von 2 h bei 700 Umdrehungen/min dispergiert. Zur Herstellung der Schlichte werden zunächst 35 g der obigen Korund-Suspension (entsprechen: 7 g Al_2O_3) tropfenweise zu 70 g des nAnZ-Binder-Sols gegeben. Zu dieser Mischung wird unter rühren 15 g der wässriger BN-Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15, (entsprechend 3 g BN) zugegeben. Zur besseren Verabreichung kann durch Zugabe von wässrigem Ammoniak ein pH-Wert im Bereich von ca. 4 - 6 eingestellt werden, anschließend kann die Schlichte zur Beschichtung mittels Rakeln, Gießen oder Sprühen verwendet werden.

15

Beispiel 18:

Herstellung eine BnAZ-Schlichte

28.57 g Böhmit-Sol (entsprechen 2 g Al_2O_3) werden in 18.85 g des ZrO_2 -Sol eingerührt. Zu dieser Mischung werden 30 g BN-Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15, (entsprechen 6 g BN) unter rühren zugegeben. Durch Zugabe von wässrigem Ammoniak wird ein pH-Wert im Bereich von ca. 4-5 eingestellt, anschließend kann die Schlichte zur Beschichtung mittels Rakeln, Gießen oder Sprühen verwendet werden.

25

Patentansprüche

1. Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen
Formtrennschicht enthaltend

5

A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische
Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder
Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische,
zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der
Gruppe enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 ,
10 CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie
gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

15

i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf
Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser
weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen
Formel (1):



20

worin

25

A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Wasserstoff, Halogene,
Hydroxylgruppen und substituierten oder
unsubstituierten Alkoxoy- mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und
30 Alkylcarbonylgruppen,

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
nicht abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der

Gruppe enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen, Alkenyl- mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Alkynyl- - mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und
Arylalkylgruppen,

x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$
ist,

bedeuten, und

unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf
die hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente
und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel.

oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen
Partikeln auf Basis von Siliciumoxid freien Binders
dieser weiterhin Wasser als Lösemittel

enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses
gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein
Nanokompositsol ausbildet,

B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem
organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder
(i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass
der Binder (ii) verwendet wird,

und

- 5 C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird.
- 10 2. Schlichte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Suspension von Bornitrid-Partikeln Polyvinylbutyral oder eine Polyacrylsäure für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder ein Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird, zugesetzt wird.
- 15 3. Schlichte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist.
- 20 4. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid einen Partikeldurchmesser kleiner 10 µm und größer 1 µm aufweist.
- 25 5. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine hexagonale, grafitartige Kristallstruktur aufweist.
- 30 6. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine nach der BET-Methode gemessene spezifische Oberfläche von 1 bis 100 m²/g aufweist.
7. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine Reinheit von mindestens 98% aufweist.

8. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid in der Schlichte deagglomeriert vorliegt.

5

9. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen anorganischen Füllstoffe Nanopartikel, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner 300 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm aufweisen, von Silicium- oder Zirkoniumoxide oder Böhmit oder Gemische derselben sind.

10

10. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Methyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan oder Phenyltriethoxysilan oder deren Gemische als Silane verwendet werden.

15

11. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Hydrolyse und Kondensation eingesetzte Wassermenge 0,1 bis 0,9 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolisierbaren Gruppen beträgt.

20

12. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen der Zirkonkomponenten für die kolloidal anorganischen Partikel ein oder mehrere Zirkonoxidprekusoren der Substanzklassen Zirkonalkoxide, Zirkonsalze oder komplexierten Zirkonverbindungen oder kolloidale ZrO_2 -Partikel, welche unstabilisiert oder stabilisiert sein können, verwendet werden.

25

30

13. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen der Aluminiumkomponenten für die kolloidal anorganischen Partikel Aluminiumsalze, Aluminiumalkoxide, nanoskalige Al_2O_3 - oder AlOOH -Partikel in Form von Solen oder Pulvern verwendet werden.
14. Verfahren zur Herstellung einer Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet dass Bornitrid in dem Lösungsmittel in einer Dispergiervorrichtung dispergiert und mit dem anorganischen Binder vermischt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem anorganischen Binder Polyvinylbutyral oder eine Polyacrylsäure für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder ein Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird, zugesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiervorrichtung ein Ultra Turrax oder Hochleistungs-Kreiselhomogenisator verwendet wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist.
18. Langzeitstabile Formtrennschicht erhältlich aus einer Schlichte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der ausgehärteten Formtrennschicht 0,5 bis 250 μm aufweist.

19. Formtrennschicht nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zur thermischen Anbindung oder Verdichtung der Formtrennschicht kleiner 600°C ist.
- 5 20. Formtrennschicht nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Formtrennschicht durch die Metallschmelze in situ erhalten wird.
- 10 21. Formtrennschicht nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der BN-Gehalt der ausgehärteten Formtrennschicht 20 bis 80 Gew.-% beträgt.
- 15 22. Verfahren zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 zu einer fest haftenden Schicht auf Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen aufgetragen wird.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn und Zink und deren Legierungen, Gusseisen, Stahlguss, Stähle, Bronzen, Messing, Keramiken, Feuerfestmaterialien und Gläser in Form
25 von Folien, Geweben, Blechen, Platten oder Formstücken sind.
- 30 24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte durch Rakeln, Tauchen, Fluten, Schleudern, Sprühen, Bürsten und Streichen auf den die Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen aufgetragen wird.

25. Verfahren zur Herstellung einer Bornitrid-Partikel
enthaltenen Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass
Bornitrid-Partikel in einem organischen Lösungsmittel unter
Zugabe von Polyvinylbutyral oder einer Polyacrylsäure oder
5 in Wasser unter Zugabe eines Polyvinylalkohols oder
Polyvinylpyrrolidon suspensiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22D17/20 C04B41/45 C04B41/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22D C04B B22C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 213 024 A (G.D. BLAKE ET AL.) 19 October 1965 (1965-10-19) claims 3-6	25
X	US 2002/193027 A1 (PPG INDUSTRIES INC.) 19 December 2002 (2002-12-19) paragraph [0157] - paragraph [0161]	25
A	EP 0 419 209 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORP.) 27 March 1991 (1991-03-27) cited in the application the whole document	25
A	US 4 195 002 A (S.F. RADKE ET AL.) 25 March 1980 (1980-03-25) claims 1-8; examples 1,4,5,10	25
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2004

Date of mailing of the international search report

20.12.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006328

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 47 368 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 20 May 1998 (1998-05-20) cited in the application claims 1-18; example 8 -----	1,7,10, 18,22-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ EP2004/ 006328

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the Supplemental Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest☒
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box III

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claim 25

Method for producing a suspension containing boron nitride particles, using

- a) polyvinyl butyral or polyacrylic acid in an organic solvent, or
- b) polyvinyl alcohol or polyvinyl pyrrolidones in water.

2. Claims 1-24

Washes for producing a mould separating layer with long-term stability containing

- A) an inorganic binder that contains colloidal, inorganic particles, namely
 - (i) also silicon oxide or
 - (ii) no silicon oxide,
- and

B) a suspension of boron nitride particles in

B1) an organic solvent containing colloidal silicon oxide (i) or

B2) water as solvent, free from colloidal silicon oxide (ii) (claim 1) and

- C) organic solvent in case (i) or
water as solvent in case (ii)

and

method for producing said washes (claim 14); mould separating layer with long-term stability obtainable from said washes (claim 18) and

method for producing said mould separating layer (claim 22).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006328

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3213024	A	19-10-1965	DE 1594517 A1 DE 1234906 B GB 1056042 A GB 1121343 A	06-05-1970 23-02-1967 25-01-1967 24-07-1968
US 2002193027	A1	19-12-2002	NONE	
EP 0419209	A	27-03-1991	US 5007962 A CA 2025582 A1 EP 0419209 A2 JP 3119067 A	16-04-1991 20-03-1991 27-03-1991 21-05-1991
US 4195002	A	25-03-1980	FR 2431894 A1 GB 2027044 A ,B JP 1153244 C JP 55019495 A JP 57048297 B US 4264052 A	22-02-1980 13-02-1980 30-06-1983 12-02-1980 15-10-1982 28-04-1981
DE 19647368	A	20-05-1998	DE 19647368 A1 AT 199132 T AT 200235 T AU 5482598 A AU 5552498 A AU 5552598 A BR 9712956 A BR 9713084 A CA 2271310 A1 CN 1236339 A DE 59703003 D1 DE 59703318 D1 WO 9822648 A2 WO 9822536 A2 WO 9822241 A2 EP 0938405 A2 EP 0950039 A2 EP 0946313 A2 ES 2154063 T3 ES 2155707 T3 ID 18721 A JP 2001507084 T JP 2001507085 T JP 2001508361 T PL 333455 A1 PT 938405 T PT 946313 T US 6287639 B1 US 6378599 B1 US 6352610 B1	20-05-1998 15-02-2001 15-04-2001 10-06-1998 10-06-1998 10-06-1998 07-12-1999 28-03-2000 28-05-1998 24-11-1999 22-03-2001 10-05-2001 28-05-1998 28-05-1998 28-05-1998 01-09-1999 20-10-1999 06-10-1999 16-03-2001 16-05-2001 07-05-1998 29-05-2001 29-05-2001 26-06-2001 20-12-1999 30-08-2001 28-09-2001 11-09-2001 30-04-2002 05-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E 2004/006328

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B22D17/20 C04B41/45 C04B41/50

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B22D C04B B22C C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 213 024 A (G.D. BLAKE ET AL.) 19. Oktober 1965 (1965-10-19) Ansprüche 3-6	25
X	US 2002/193027 A1 (PPG INDUSTRIES INC.) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Absatz [0157] - Absatz [0161]	25
A	EP 0 419 209 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORP.) 27. März 1991 (1991-03-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	25
A	US 4 195 002 A (S.F. RADKE ET AL.) 25. März 1980 (1980-03-25) Ansprüche 1-8; Beispiele 1,4,5,10	25
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3.12.04

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 2004/006328

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 47 368 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 20. Mai 1998 (1998-05-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18; Beispiel 8 -----	1,7,10, 18,22-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006328

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Anspruch: 25

Verfahren zur Herstellung einer Bornitrid-Partikel enthaltenden Suspension mit

- a) Polyvinylbutyral oder Polyacrylsäure in organischem Lösungsmittel oder
- b) Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon in Wasser.

2. Ansprüche: 1-24

Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend

A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel, nämlich

- (i) auch Siliciumoxid oder
- (ii) kein Siliciumoxid,

enthält, sowie

B) eine Suspension von Bornitrid-Partikel in

B1) organischem Lösungsmittel enthaltend kolloidales Siliciumoxid (i) oder

B2) Wasser als Lösungsmittel, frei von kolloidalem Siliciumoxid (ii) (Anspruch 1) sowie

C) organisches Lösungsmittel im Fall (i) bzw. Wasser als Lösungsmittel im Fall (ii).

sowie:

Verfahren zur Herstellung dieser Schlichte (Anspruch 14); langzeitstabile Formschicht erhältlich aus dieser Schlichte

(Anspruch 18);

Verfahren zur Herstellung dieser Formtrennschicht (Anspruch 22).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006328

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3213024 A	19-10-1965	DE 1594517 A1 DE 1234906 B GB 1056042 A GB 1121343 A	06-05-1970 23-02-1967 25-01-1967 24-07-1968
US 2002193027 A1	19-12-2002	KEINE	
EP 0419209 A	27-03-1991	US 5007962 A CA 2025582 A1 EP 0419209 A2 JP 3119067 A	16-04-1991 20-03-1991 27-03-1991 21-05-1991
US 4195002 A	25-03-1980	FR 2431894 A1 GB 2027044 A ,B JP 1153244 C JP 55019495 A JP 57048297 B US 4264052 A	22-02-1980 13-02-1980 30-06-1983 12-02-1980 15-10-1982 28-04-1981
DE 19647368 A	20-05-1998	DE 19647368 A1 AT 199132 T AT 200235 T AU 5482598 A AU 5552498 A AU 5552598 A BR 9712956 A BR 9713084 A CA 2271310 A1 CN 1236339 A DE 59703003 D1 DE 59703318 D1 WO 9822648 A2 WO 9822536 A2 WO 9822241 A2 EP 0938405 A2 EP 0950039 A2 EP 0946313 A2 ES 2154063 T3 ES 2155707 T3 ID 18721 A JP 2001507084 T JP 2001507085 T JP 2001508361 T PL 333455 A1 PT 938405 T PT 946313 T US 6287639 B1 US 6378599 B1 US 6352610 B1	20-05-1998 15-02-2001 15-04-2001 10-06-1998 10-06-1998 10-06-1998 07-12-1999 28-03-2000 28-05-1998 24-11-1999 22-03-2001 10-05-2001 28-05-1998 28-05-1998 28-05-1998 01-09-1999 20-10-1999 06-10-1999 16-03-2001 16-05-2001 07-05-1998 29-05-2001 29-05-2001 26-06-2001 20-12-1999 30-08-2001 28-09-2001 11-09-2001 30-04-2002 05-03-2002